

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-357828

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

H01L 43/08  
G11B 5/39  
H01F 10/10  
H01F 10/18  
H01F 10/26

(21)Application number : 11-168790

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 15.06.1999

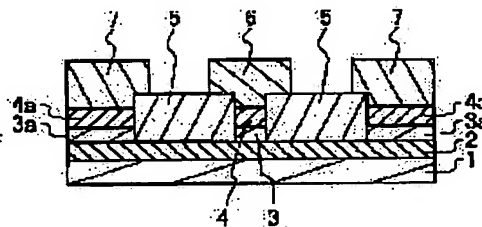
(72)Inventor : HIRAMOTO MASAYOSHI  
HIROTA EIICHI  
SAKAKIMA HIROSHI  
MATSUKAWA NOZOMI  
ADACHI HIDEAKI

## (54) FERROMAGNETIC OXIDE AND MAGNETORESISTANCE ELEMENT WHEREIN THE SAME IS USED

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a large rate of resistance change at a relatively high temperature by providing a specified perovskite crystal structure and realizing a specified combination of the number of electrons.

**SOLUTION:** A current flows between a first magnetic layer 2 and a second magnetic layer 4 through an intermediate layer 3 by connecting voltage and current terminals to a electrodes 6, 7. In the process, magnetoresistance change according to the difference of magnetization relative angle of the first magnetic layer and the second magnetic layer, etc., is produced. The first magnetic layer 2 has a perovskite structure expressed by a composition formula expressed by  $A(B_{11-x}B_2x)O_3$  wherein A is an ion of at least one kind of element selected from alkaline metal, rare earth, Bi, Cd and Pd, etc., B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> each is ion of a transition metal. When the number of electron existing in an outermost shell (d) orbit of any selected from 3d orbit, 4d orbit and 5d orbit is n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> (n<sub>1</sub> ≥ n<sub>2</sub>), respectively, a combination (n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>) of the number of electron is any one selected from (4, 1), (4, 2), (4, 3) (5, 1) (5, 2), (5, 3), and (x) is 0.3-0.7.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
 特開2000-357828  
 (P2000-357828A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-コード (参考)
H 0 1 L 43/08		H 0 1 L 43/08	Z 5 D 0 3 4 M 5 E 0 4 9
G 1 1 B 5/39		G 1 1 B 5/39	
H 0 1 F 10/10		H 0 1 F 10/10	
10/18		10/18	

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-168790	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成11年6月15日 (1999. 6. 15)	(72) 発明者	平本 雅祥 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	廣田 榮一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	100095555 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

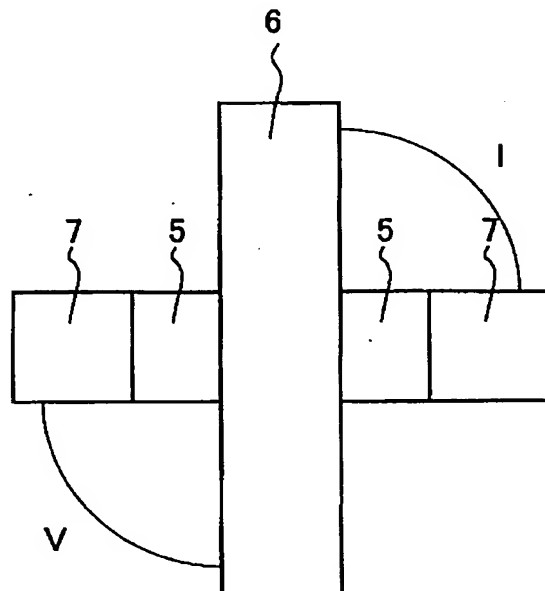
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強磁性酸化物およびこれを用いた磁気抵抗素子

(57) 【要約】

【課題】 比較的高温で高いスピンの分極率を持つ酸化物材料とこれを用いた磁気抵抗変化素子を提供する。

【解決手段】  $A(B^{1-x}_1, B^x_2)O_3$  で表されるペロブスカイト構造 (Aは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、Bi、Cd、Pbから選ばれる少なくとも1種のイオン、 $B^1$ および $B^2$ は、遷移金属イオンで、3d、4dまたは5d軌道である最外殻d軌道に存在する電子数を $n_1$ 、 $n_2$  ( $n_1 \geq n_2$ ) または $n_1$ 、 $n_4$  ( $n_1 \leq n_4$ ) とすると、電子数の組み合わせ ( $n_1$ 、 $n_2$ ) ( $n_1$ 、 $n_4$ ) が、(4, 1)、(4, 2)、(4, 3)、(5, 1)、(5, 2)、(5, 3)、または(4, 5)、(4, 6)、(4, 7)、(4, 8)、(5, 6)、(5, 7)、(5, 8)、xが0. 3~0. 7) を有する強磁性酸化物とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式： $A(B^{1}_{1-x}, B^2_x)O_3$  で表されるペロブスカイト構造を有し、前記  $A(B^{1}_{1-x}, B^2_x)O_3$  において、

A は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、B i、C d および P b から選ばれる少なくとも 1 種の元素のイオンであり、

$B^1$  および  $B^2$  は、遷移金属のイオンであって、3 d 軌道、4 d 軌道および 5 d 軌道から選ばれるいずれかの最外殻 d 軌道に存在する電子数をそれぞれ  $n_1$ 、 $n_2$  (ただし、 $n_1 \geq n_2$ ) とすると、前記電子数の組み合わせ ( $n_1, n_2$ ) が、(4, 1)、(4, 2)、(4, 3)、(5, 1)、(5, 2) および (5, 3) から選ばれるいずれかとなり、

x が 0.3 以上 0.7 以下であることを特徴とする強い磁性を有する酸化物。

【請求項 2】 組成式： $D(E^{1}_{1-y}, E^2_y)O_3$  で表されるペロブスカイト構造を有し、前記  $D(E^{1}_{1-y}, E^2_y)O_3$  において、

D は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、B i、C d および P b から選ばれる少なくとも 1 種の元素のイオンであり、

$E^1$  および  $E^2$  は、遷移金属のイオンであって、3 d 軌道、4 d 軌道および 5 d 軌道から選ばれるいずれかの最外殻 d 軌道に存在する電子数をそれぞれ  $n_1$ 、 $n_2$  (ただし、 $n_1 \leq n_2$ ) とすると、前記電子数の組み合わせ ( $n_1, n_2$ ) が、(4, 5)、(4, 6)、(4, 7)、(4, 8)、(5, 6)、(5, 7) および (5, 8) から選ばれるいずれかとなり、

y が 0.3 以上 0.7 以下であることを特徴とする強い磁性を有する酸化物。

【請求項 3】 遷移金属のイオンが、4 A 族、5 A 族、6 A 族、7 A 族、8 族および 1 B 族から選ばれる少なくとも 1 種の元素のイオンである請求項 1 または 2 に記載の強磁性酸化物。

【請求項 4】 少なくとも 2 つの磁性体と、中間体とを含み、前記中間体を介して前記磁性体が電気的に接続された磁気抵抗素子であって、

前記中間体を介して電気的に接続している前記磁性体の少なくとも 1 つが、請求項 1～3 のいずれかに記載の強磁性酸化物を主体とすることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 5】 強磁性酸化物を主体とする磁性体と、Fe、Co および Ni から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む金属強磁性体とが、中間体を介して電気的に接続している請求項 4 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 6】 中間体を介して電気的に接続している磁性体の少なくとも 1 つが、強磁性酸化物を主体とする磁性体と、Fe、Co および Ni から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む金属強磁性体とが接触した面を有する

請求項 4 または 5 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 7】 強磁性酸化物を主体とする磁性体として前記強磁性酸化物の結晶粒を含み、前記磁性体が前記結晶粒の粒界を中間体として互いに電気的に接続している請求項 4 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 8】 中間体がアモルファス酸化物を含む請求項 4～7 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 9】 中間体がペロブスカイト構造を有する酸化物を含む請求項 4～8 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 10】 中間体がトンネル障壁となる請求項 4～9 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 11】 中間体を介して電気的に接続している磁性体の一方が、前記磁性体の他方よりも外部印加磁界に対して磁化方向が変化し難い請求項 4～10 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 12】 磁化方向が変化し難い磁性体に、形状異方性を有する磁性体が隣接している請求項 11 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 13】 磁化方向が変化し難い磁性体に、100 Oe 以上の保磁力を有する磁性体が隣接している請求項 11 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 14】 磁化方向が変化し難い磁性体に、反強磁性体が隣接している請求項 11 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 15】 反強磁性体が、組成式： $RQO_3$  で表されるペロブスカイト結晶構造を有し、前記  $RQO_3$  において、

R は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、B i、C d および P b から選ばれる少なくとも 1 種の元素のイオンであり、

Q は、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、W、Re、Os、Ir、Pt および Au から選ばれる少なくとも 1 種の元素のイオンである請求項 14 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 16】 導電性を有する反強磁性体を用いる請求項 14 または 15 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 17】 強磁性酸化物を主体とする磁性体に電極が接続されており、前記電極が、Au、Ru、Rh、Pd、Ir および Pt から選ばれる少なくとも 1 種からなる請求項 4～16 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 18】 少なくとも 2 つの層状の磁性体が層状の中間体を挟んで積層されていることにより、前記中間体を介して前記磁性体が電気的に接続している請求項 4～17 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 19】 層状の中間体が磁性粒を含む複合体である請求項 18 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 20】 層状の中間体が非磁性金属粒を含む複合体である請求項 18 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 21】 少なくとも 2 つの磁性体と、中間体とを含み、前記中間体を介して前記磁性体が電気的に接続された磁気抵抗素子であって、

前記中間体を介して電気的に接続している前記磁性体の少なくとも 1 つが、請求項 1～3 のいずれかに記載の強磁性酸化物を主体とする層と、強磁性金属層との積層体であることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 22】 非磁性基板上に、第 1 の磁性層、第 2 の磁性層、中間層および磁化安定層を含む多層膜が形成され、

前記第 1 の磁性層および前記第 2 の磁性層から選ばれる少なくとも 1 つが請求項 1～3 のいずれかに記載の強磁性酸化物を主体としており、

前記第 1 の磁性層および前記第 2 の磁性層が前記中間層を介して電気的に接続しており、

前記磁化安定層が、反強磁性体、形状異方性を有する磁性体、および 100 Oe 以上の保磁力を有する磁性体から選ばれるいずれかであることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 23】 少なくとも非磁性基板に接する層がペロブスカイト構造を有する請求項 22 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 24】 第 1 の磁性層、第 2 の磁性層、中間層および磁化安定層が、いずれもペロブスカイト構造を有する請求項 22 または 23 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 25】 非磁性基板上に、第 1 の磁性層、中間層、第 2 の磁性層および磁化安定層をこの順に形成した多層膜を含む請求項 22～24 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 26】 非磁性基板上に、磁化安定層、第 1 の磁性層、中間層および第 2 の磁性層をこの順に形成した多層膜を含む請求項 22～24 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 27】 非磁性基板上に、第 1 の磁性層、第 1 の中間層、第 2 の磁性層、第 2 の中間層、第 3 の磁性層および磁化安定層をこの順に形成した多層膜を含み、

前記第 1 の磁性層、前記第 2 の磁性層および前記第 3 の磁性層から選ばれる少なくとも 1 つが請求項 1～3 のいずれかに記載の強磁性酸化物を主体としており、

前記第 1 の磁性層および前記第 2 の磁性層が前記第 1 の中間層を介して電気的に接続しており、

前記第 2 の磁性層および前記第 3 の磁性層が前記第 2 の中間層を介して電気的に接続しており、

前記磁化安定層が、反強磁性体、形状異方性を有する磁性体、および 100 Oe 以上の保磁力を有する磁性体から選ばれるいずれかであることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 28】 少なくとも第 1 の磁性層が強磁性酸化物を主体とする請求項 27 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 29】 非磁性基板上に、第 1 の磁性層、中間

層および第 2 の磁性層を含む多層膜が形成され、

前記第 1 の磁性層および前記第 2 の磁性層から選ばれる少なくとも 1 つが請求項 1～3 のいずれかに記載の強磁性酸化物を主体としており、

前記第 1 の磁性層および前記第 2 の磁性層が前記中間層を介して電気的に接続しており、

前記強磁性酸化物を主体とする磁性層におけるペロブスカイト構造の {001}、{110} および {111} から選ばれる少なくとも 1 つの結晶面と、前記中間層の表面とがなす角度が 10 度以下であることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 30】 強磁性酸化物を主体とする磁性層または中間層が、前記磁性層と前記中間層との界面からエピタキシャル成長した薄膜である請求項 29 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 31】 非磁性基板上に、下地層および電極層から選ばれる少なくとも一方を介して多層膜を形成した請求項 22～30 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 32】 非磁性基板として単結晶基板を用い、前記単結晶基板と実質的に同一の配向面を有するように、前記単結晶基板上に電極層を形成した請求項 31 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 33】 電極層が、基板温度を 400℃以上 750℃以下とした真空蒸着法により形成された層である請求項 32 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 34】 電極層が、アルゴンと酸素とからなる雰囲気におけるスパッタリング法により形成された層である請求項 32 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 35】 強磁性酸化物を主体とする磁性層および中間層から選ばれる少なくとも 1 つが、基板温度を 550℃以上 750℃以下とした真空蒸着法により形成した層である請求項 22～34 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 36】 中間層が、基板温度を 200℃以上 750℃以下とした真空蒸着法により形成した層であり、磁性層間においてトンネル障壁を形成する請求項 22～34 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強磁性酸化物とこれを用いた磁気抵抗素子に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、ディスク、テープメディア等の磁気記録装置の再生ヘッド、自動車等で用いられる磁気センサー、磁気ランダム・アクセス・メモリ (MRAM) 等に広く使用される磁気抵抗薄膜材料および磁気抵抗素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、磁場により抵抗が変化する材料としては、異方性磁気抵抗効果を用いた AMR (Anisotropic Magnetoresistance)、金属多層膜の各磁性層の磁化

相対角の変化による抵抗の変化を用いたGMR、GMRの1形態であるスピンバルブGMR (Giant Magnetoresistance)、磁性金属を超薄絶縁膜で分離して絶縁膜を流れるトンネル電流が各磁性金属の磁化相対角度により変化することを利用したTMR (Tunnel Magnetoresistance)、絶縁材料中に磁性金属が分散しており、分散した磁性金属の磁化方向の外部磁場による変化、クーロンブロッケイドあるいは帯電効果により抵抗が変化するグラニュー材料、磁場により誘起される絶縁体-金属相転移を用いたCMR等が知られている。特にTMRは、絶縁体を介した2つの磁性体のスピン分極率が大きいほど高い磁気抵抗変化率が得られることが理論的に予想されており、分極率が大きい材料が活発に研究されている。最近では、ペロブスカイト・マンガネート材料である(La, M)MnO<sub>3</sub> (ここで、M=Ca, Sr; 以後、慣例に従ってM原子に応じてそれぞれ「LCMO」、「LSMO」とする)を用いたTMRにおいて、4.2Kの低温ではあるが、高い分極率に起因する高磁気抵抗変化率が得られたことが報告されている(特開平10-12945号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】磁場により抵抗が変化する素子に要求される特性は、できるだけ大きな抵抗変化率が室温近傍で得られることと、抵抗が変化する磁場が望ましい磁場範囲内にあることである。例えば、センサー、磁気記録の際の読み取りヘッド、MRAM等として用いる場合、低い磁場で高い磁気抵抗変化が得られることが望まれる。

【0004】前記従来例のうち、さらなる高磁気抵抗の期待がもたれているのは、LCMOやLSMO等高スピン分極率材料を用いたTMRである。しかし、これらの材料には、高いスピン分極を実現しうる温度が4K程度という非常に低い温度であるという課題があった。また従来、LCMOを薄膜化する際に、好ましいペロブスカイト構造を得るために、基板上に直接LCMOを成膜する必要があった。このため、TMR素子として利用するに際し、比較的抵抗の高いLCMOそのものをリードとして用いる必要があり、結果として素子抵抗が高くなるという課題があった。また、従来のペロブスカイト材料を用いたTMRは、FeMn等の反強磁性金属材料と化学的に反応を起こしやすいため、あるいは反強磁性材料上に良好なペロブスカイト構造が形成できないために、スピンバルブ型TMR(反強磁性層/磁性層/絶縁層/磁性層)が得られないという課題があった。

【0005】そこで、本発明は、上記従来課題を解決して、比較的高温で大きな抵抗変化率が得られる高スピン分極率材料とこれを用いた磁気抵抗変化素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】従来から、酸化物ペロブ

スカイト構造では、酸素イオンを介した超交換相互作用により、磁性が発現することは知られている。本発明者は、さらに、以下の観点から検討を行った。①隣接した磁性イオン間で電子の移動が行われる際に、磁性イオン全体のスピン数が変化せず、かつ導電の際にスピンの向きが変化しないことが重要である。②ペロブスカイト構造を得るための、イオン半径、電気的中性の条件を満たすことが重要である。上記観点から検討した結果、以下の強い磁性を有する酸化物により、本発明の目的が達成された。

【0007】本発明の強い磁性を有する酸化物の一形態は、組成式： $A(B^{1-x}, B^x)O_3$ で表されるペロブスカイト結晶構造を有し、前記 $A(B^{1-x}, B^x)O_3$ において、Aは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、Bi、CdおよびPbから選ばれる少なくとも1種の元素のイオンであり、 $B^1$ および $B^2$ は、遷移金属のイオンであって、3d軌道、4d軌道および5d軌道から選ばれるいずれかの最外殻d軌道に存在する電子数をそれぞれ $n_1$ 、 $n_2$  (ただし、 $n_1 \geq n_2$ ) とすると、前記電子数の組み合わせ( $n_1$ ,  $n_2$ )が、(4, 1)、(4, 2)、(4, 3)、(5, 1)、(5, 2)および(5, 3)から選ばれるいずれかとなり、xが0.3以上0.7以下であることを特徴とする。

【0008】また、本発明の強い磁性を有する酸化物の別の形態は、組成式： $D(E^{1-y}, E^y)O_3$ で表されるペロブスカイト結晶構造を有し、前記 $D(E^{1-y}, E^y)O_3$ において、Dは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、Bi、CdおよびPbから選ばれる少なくとも1種の元素のイオンであり、 $E^1$ および $E^2$ は、遷移金属のイオンであって、3d軌道、4d軌道および5d軌道から選ばれるいずれかの最外殻d軌道に存在する電子数をそれぞれ $n_3$ 、 $n_4$  (ただし、 $n_3 \leq n_4$ ) とすると、前記電子数の組み合わせ( $n_3$ ,  $n_4$ )が、(4, 5)、(4, 6)、(4, 7)、(4, 8)、(5, 6)、(5, 7)および(5, 8)から選ばれるいずれかとなり、yが0.3以上0.7以下であることを特徴とする。

【0009】ここで、強い磁性を有する酸化物とは、フェロ磁性体とともにフェリ磁性体を含む。以下、本明細書では、単に「強磁性酸化物」という。

【0010】上記のように電子数を組み合わせたペロブスカイト材料により、高い電気伝導率と、伝導電子の高いスピン分極率と、高いキュリー温度とが実現できる。このため、比較的高温においても高いスピン分極率を得ることができる。なお、組成式： $A(B^{1-x}, B^x)O_3$ で表される酸化物は、主としてフェロ磁性を示し、組成式： $D(E^{1-y}, E^y)O_3$ で表される酸化物は、主としてフェリ磁性を示す。しかし、電子数の組み合わせにより、上記磁性は変化する場合もある。

【0011】電子の組み合わせの中でも、特に(4,

1)、(4, 2)、(4, 3)の材料、および(4, 6)、(4, 7)、(4, 8)の材料は、例外があるものの電気伝導率がやや高い傾向が見られ、MRAM、磁気抵抗変化素子等、低抵抗化が望まれるデバイスに好ましい。

【0012】なお、本発明では、ペロブスカイト構造が維持されている限り、酸化物が実質的に上記組成式により表示できればよく、酸素欠陥等による化学量論比からのずれは許容される。また、ペロブスカイト構造は層状構造であってもよく、酸化物は単結晶体に限らず多結晶

体であってもよい。

【0013】また、 $x$ 、 $y$ は、ともに、0.4以上0.6以下がさらに好ましく、実質的に0.5であることが特に好ましい。

【0014】本発明の強磁性酸化物では、遷移金属のイオンが、亜族方式周期表における、4A族、5A族、6A族、7A族、8族および1B族から選ばれる少なくとも1種の元素(Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、PtおよびAu)のイオンであることが好ましい。

【0015】具体的には、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $E^1$ 、 $E^2$ のイオンは、 $d$ 電子数が1の場合には、 $Ti^{3+}$ 、 $V^{4+}$ 、 $Mn^{6+}$ 、 $Zr^{3+}$ 、 $Nb^{4+}$ 、 $Mo^{5+}$ 、 $Tc^{6+}$ 、 $Hf^{3+}$ 、 $Ta^{4+}$ 、 $W^{5+}$ および $Re^{6+}$ が好ましい。また、 $d$ 電子数が2の場合には、 $Ti^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Mn^{5+}$ 、 $Fe^{6+}$ 、 $Zr^{2+}$ 、 $Nb^{3+}$ 、 $Mo^{4+}$ 、 $Tc^{5+}$ 、 $Ru^{6+}$ 、 $Hf^{2+}$ 、 $Ta^{3+}$ 、 $W^{4+}$ 、 $Re^{5+}$ および $Os^{6+}$ が好ましい。また、 $d$ 電子数が3の場合には、 $V^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Fe^{5+}$ 、 $Nb^{2+}$ 、 $Mo^{3+}$ 、 $Tc^{4+}$ 、 $Ta^{2+}$ 、 $W^{3+}$ 、 $Re^{4+}$ および $Ir^{5+}$ が好ましい。また、 $d$ 電子数が4の場合には、 $V^+$ 、 $Cr^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{4+}$ 、 $Co^{5+}$ 、 $Nb^{2+}$ 、 $Mo^{2+}$ 、 $Ru^{4+}$ 、 $Pd^{5+}$ 、 $W^{2+}$ 、 $Re^{3+}$ 、 $Os^{4+}$ および $Pt^{5+}$ が好ましい。 $d$ 電子数が5の場合には、 $Cr^+$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{4+}$ 、 $Mo^+$ 、 $Tc^{3+}$ 、 $Ru^{5+}$ 、 $Rh^{4+}$ 、 $W^+$ 、 $Re^{2+}$ 、 $Os^{3+}$ および $Ir^{4+}$ が好ましい。また、 $d$ 電子数が6の場合には、 $Mn^+$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Rh^{3+}$ 、 $Pd^{4+}$ 、 $Re^+$ 、 $Os^{2+}$ 、 $Ir^{3+}$ および $Pt^{4+}$ が好ましい。また、 $d$ 電子数が7の場合には、 $Fe^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Rh^{2+}$ 、 $Pd^{3+}$ 、 $Ir^{2+}$ および $Pt^{3+}$ が好ましい。また、 $d$ 電子数が8の場合には、 $Co^+$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{3+}$ 、 $Rh^+$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ag^{3+}$ 、 $Ir^+$ 、 $Pt^{2+}$ および $Au^{3+}$ が好ましい。

【0016】 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $E^1$ 、 $E^2$ の各イオンには、複数のイオンが含まれていてもよい。

【0017】また、上記目的を達成するために、本発明の磁気抵抗素子の形態は、少なくとも2つの磁性体と、中間体を含み、前記中間体を介して前記磁性体が電気的に接続された磁気抵抗素子であって、前記中間体を介して電気的に接続している前記磁性体の少なくとも

1つが、上記記載の強磁性酸化物を主体とする磁性体(以下、単に「ペロブスカイト磁性体」ともいう)であることを特徴とする。

【0018】本発明の磁気抵抗素子によれば、比較的高温においても高いスピン分極率を得ることができる。

【0019】ここで、磁性体とは、強磁性体、フェリ磁性体または反強磁性体を意味する。磁気抵抗素子が2つの磁性体を含む場合、磁性体は強磁性体またはフェリ磁性体に限られるが、磁性体が3以上存在する場合には反強磁性体が含まれていてもよい。ただし、中間層を介して互いに接続している磁性体は、強磁性体またはフェリ磁性体である。

【0020】また、磁性体が電気的に接続している、とは、電子が一方の磁性体から他方の磁性体へと移動できることを意味し、抵抗値の高低を問わない。したがって、中間体は、電子が通過できる厚さを備えていれば、 $Al_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 等の絶縁体であっても空隙であってもよい。また、Au、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt等の導電体であってもよく、絶縁体と導電体との複合体であってもよい。また、中間体は2つの磁性体を互いに非接触として空間的に分離する。

【0021】また、ペロブスカイト磁性体は、本発明の強磁性酸化物を主成分としていれば、他の微量成分を含んでいても構わない。微量成分は1%以下であることが好ましい。

【0022】中間体が絶縁体(空隙を含む)である場合、磁性体間を電子がトンネル効果により導電可能となるように、2つの磁性体の間に介在する最小厚さを10nm以下とすることが好ましい。また、磁性体を分離するために、最小厚さは0.5nm以上が好ましい。この最小厚みは、磁性体間の交換結合を実質的に弱めるために、1nm以上がさらに好ましい。一方、中間体が導電体である場合、中間体の種類と欠陥にもよるが、2つの磁性体の間に介在する最小厚さは、スピンが保存される程度に薄いことが好ましく、具体的には100nm以下が好ましい。

【0023】磁性体と磁性体との間にスピンの輸送されるときに、磁性体/中間体界面での散乱、接触抵抗、熱起電力効果等のためにスピンが保持されにくくなるという問題を緩和するために、磁性体/中間体界面にバッファを設けてもよい。

【0024】バッファは、フェルミレベル、磁気モーメント、結晶構造等において、磁性体と中間体との差異を緩和する、中間的な物性値、構造を有する材料から構成することが好ましい。また、磁性体、中間体のいずれとも熱的、化学的に安定であることが好ましい。バッファ材料としては、具体的には、磁性体と中間体との中間組成を有する結晶またはアモルファスが好ましい。また、ペロブスカイト構造を有する磁性体に対しては、結晶構造に近い非磁性ペロブスカイト酸化物を、金属磁性体に



対しては、好ましくは同じ結晶構造を有する非磁性金属を用いることができる。

【0025】本明細書における上記中間体にはバッファが含まれる。ペロブスカイト磁性体と金属強磁性体との間に配置するバッファ層を含む「中間体」の好ましい形態としては、ペロブスカイト絶縁体/MO/Mの多層構成が挙げられる。この場合、組成全体の構成は、ペロブスカイト磁性体/ペロブスカイト絶縁体/MO/M/金属磁性体となる。ここで、Mは金属元素、MOはその絶縁酸化物である。

【0026】なお、ペロブスカイト磁性体/中間体/ペロブスカイト磁性体を構成の一部として含む磁気抵抗素子では、中間体がペロブスカイト磁性体の結晶粒界または粒界生成物であってもよい。

【0027】また、上記磁気抵抗素子においては、強磁性酸化物を主体とする磁性体と、Fe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含む金属強磁性体とが、中間体を介して電気的に接続していることが好ましい。金属強磁性体としては、例えば、Fe、Co、Ni、FeCo、NiFe、FeCoNi、FeSi、FeSiAl等を用いることができる。特に、金属強磁性体を外部磁界により反転容易な磁性体とし、これに中間体を介して上記ペロブスカイト磁性体と組み合わせると、Fe、Co、Ni元素が有する高い飽和磁化によって、高い強磁性共鳴周波数が得られる。このため、高い磁気抵抗変化とともに、高周波動作が可能な素子を得ることができる。

【0028】また、上記磁気抵抗素子においては、中間体を介して電気的に接続している磁性体の少なくとも1つが、強磁性酸化物を主体とする磁性体と、Fe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含む金属強磁性体とが接触した面を有することが好ましい。このように、ペロブスカイト磁性体と金属強磁性体とが1種の複合相を形成した磁性体を有する磁気抵抗素子は、金属強磁性体内でのスピン分極率が高まって高飽和磁化と高スピン分極率が両立できるため、素子の動作温度が比較的高くかつ高周波特性に優れた特性を示す。

【0029】このような磁性体としては、金属強磁性体の層とペロブスカイト磁性体の層との積層体や、金属強磁性粒とペロブスカイト磁性粒との混合体が挙げられる。

【0030】また、上記磁気抵抗素子においては、強磁性酸化物を主体とする磁性体として前記強磁性酸化物の結晶粒を含み、前記磁性体が前記結晶粒の粒界を中間体として互いに電気的に接続していることが好ましい。この好ましい形態によれば、磁気抵抗変化率の高い素子を得ることができる。この磁気抵抗素子は、例えば、ペロブスカイト多結晶体だけからも構成することができる。この場合、酸化物結晶粒が磁性体となり、粒界（粒界の空隙や粒界生成物）が中間体の役割を果たす。

【0031】このように、ペロブスカイト多結晶体そのものが素子となる場合、磁性結晶粒同士を分離する粒界には、結晶粒を構成する元素のうち、酸化物生成自由エネルギーが低い材料が粒界生成物を形成する傾向がある。無磁界状態では、個々の結晶粒内のスピンの向きは、多結晶体の形状、結晶磁気異方性エネルギー、磁歪エネルギー等により定められる磁化容易軸方向に揃っているために、ほぼランダムになっている。このとき、電子は粒界を通じて伝導するが、磁化方向がランダムであるため、素子は高い比抵抗を示す。一方、外部磁界が印加されて各磁性結晶粒の磁化方向が揃い始めると、伝導電子の散乱が抑制され、トンネル電流が流れる。このため比抵抗が相対的に低くなり、磁気抵抗効果が得られる。この多結晶体は、従来からセラミックス材料を製作するために用いられてきた通常の焼結等のプロセスにより量産できるため、工業上有益である。

【0032】また、上記磁気抵抗素子においては、中間体がアモルファス酸化物を含むことが好ましい。中間体をアモルファス酸化物とすると、磁性体との界面で格子ミスマッチによる応力誘導磁気異方性が発生しにくくなり、高い磁気抵抗変化が得られる。

【0033】また、上記磁気抵抗素子においては、中間体がペロブスカイト構造を有する酸化物を含むことが好ましい。中間体をペロブスカイト構造を有する酸化物とすると、ペロブスカイト磁性体と中間体との間の格子定数が近くなり、界面準位が比較的低くなって高い磁気抵抗変化が得られる。

【0034】また、上記磁気抵抗素子においては、中間体がトンネル障壁となることが好ましい。中間体が（絶縁）トンネル障壁となる磁気抵抗素子では、より高い磁気抵抗変化が得られる。

【0035】また、上記磁気抵抗素子においては、中間体を介して電気的に接続している磁性体の一方が、前記磁性体の他方よりも外部印加磁界に対して磁化方向が変化し難いことが好ましい。この磁気抵抗素子では、外部磁界の大きさが同じであっても、2つの磁性体の磁化回転角が相違するために、互いの磁性体の磁化相対角を制御でき、高い磁気抵抗変化が得られる。磁化方向が相対的に変化し難い磁性体は、ペロブスカイト磁性体であっても、ペロブスカイト磁性体と電気的に接続している磁性体（例えば金属強磁性体）であっても構わない。

【0036】なお、磁化方向の変化は、磁化方向が相対的に容易な磁性体が2000e以下の外部磁界で変化することが好ましい。磁化方向が相対的に困難な磁性体は、磁化方向が容易な磁性体よりも、少なくとも100e、好ましくは5000e以上高い外部磁界で、磁化方向が変化することが好ましい。

【0037】この場合、磁化方向が変化し難い磁性体としては、外部印加磁界方向が磁化困難軸となるような形状異方性を備えた磁性体、あるいは、高保磁力を有する



磁性体が好適である。しかし、必ずしもその磁性体自体が磁化方向が変化する特性を備えていなくてもよい。すなわち、磁性体自体としては、磁化方向が変化する特性を備えていても、この磁性体に、影響を及ぼす別の磁性体を隣接させれば、磁化方向を変化し難くすることができる。このような磁性体としては、形状異方性を有する磁性体、高保磁力を有する磁性体、反強磁性体等を挙げることができる。

【0038】ここで、形状異方性を有する磁性体としては、少なくとも一方向における反強磁界係数が0.5より10も大きいことが好ましい。また、高保磁力を有する磁性体としては、CoPt系材料等、1000e以上の保磁力を有する磁性体が好ましい。このような特性を有する別の磁性体を接して配置すると、磁性体間に働く交換相互作用等により、磁化方向が変化しにくい磁性体とすることができる。

【0039】なお、この場合、反強磁性体として、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、CoO等のように電気抵抗の高い材料を用いると、反強磁性体に接続している磁性体から直接電流、電圧を引き出すリード等を設ける必要が生じる20が、導電性の高い反強磁性体を用いると、反強磁性体から直接電流、電圧を引き出す素子構成を採用することができる。

【0040】反強磁性体としては、組成式：RQO<sub>3</sub>で表されるペロブスカイト結晶構造を有し、前記RQO<sub>3</sub>において、Rは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、Bi、CdおよびPbから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Qは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、W、Re、Os、Ir、PtおよびAuから30選ばれる少なくとも1種の元素のイオンであるものを用いることが好ましい。

【0041】ここで、Qは、具体的には、V<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>4+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Co<sup>4+</sup>、Co<sup>5+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>3+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Mo<sup>5+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、Tc<sup>4+</sup>、Ru<sup>4+</sup>、Ru<sup>5+</sup>、Rh<sup>4+</sup>、Rh<sup>3+</sup>、Rh<sup>5+</sup>、Rh<sup>6+</sup>、Pd<sup>4+</sup>、Pd<sup>5+</sup>、Pd<sup>6+</sup>、Pd<sup>7+</sup>、Pd<sup>8+</sup>、Ag<sup>3+</sup>、W<sup>5+</sup>、W<sup>6+</sup>、Re<sup>3+</sup>、Re<sup>4+</sup>、Re<sup>5+</sup>、Os<sup>3+</sup>、Os<sup>4+</sup>、Os<sup>5+</sup>、Ir<sup>3+</sup>、Ir<sup>4+</sup>、Ir<sup>5+</sup>、Ir<sup>6+</sup>、Pt<sup>3+</sup>、Pt<sup>4+</sup>、Pt<sup>5+</sup>、Pt<sup>6+</sup>およびAu<sup>3+</sup>から40選ばれる少なくとも1種が好ましい。Qは、RQO<sub>3</sub>全体として電荷中性が満たされるように選択される。

【0042】このようなペロブスカイト構造を有する反強磁性体を用いると、隣接した磁性体の磁化方向を強く固定できるために、外部印加磁界の変化に対して安定な磁気抵抗変化を保つことができる。特に、反強磁性体と隣接するフェロまたはフェリ磁性体がペロブスカイト磁性体である場合には界面反応が起こりにくく、結晶構造、作製温度等の点で互いに結晶成長を行いやすい等の50

利点がある。また、ペロブスカイト構造を有する反強磁性体でも、上記反強磁性体は、ネール温度が高く、比較的高温まで反強磁性特性を失わないという特徴がある。

【0043】このような材料としては、例えば、SrFeO<sub>3</sub>、BiCrO<sub>3</sub>、CaRuO<sub>3</sub>、Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub>、LaFeO<sub>3</sub>、PrFeO<sub>3</sub>、NdFeO<sub>3</sub>、SmFeO<sub>3</sub>、EuFeO<sub>3</sub>、GdFeO<sub>3</sub>、TbFeO<sub>3</sub>、DyFeO<sub>3</sub>、YFeO<sub>3</sub>、HoFeO<sub>3</sub>、ErFeO<sub>3</sub>、TmFeO<sub>3</sub>、YbFeO<sub>3</sub>、LuFeO<sub>3</sub>、LaCrO<sub>3</sub>、PrCrO<sub>3</sub>、NdCrO<sub>3</sub>、SmCrO<sub>3</sub>等が挙げられる。

【0044】なお、上記材料に代えて、BiFeO<sub>3</sub>、PbCrO<sub>3</sub>、La<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.1</sub>CrO<sub>3</sub>、SrFe<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>等のペロブスカイト酸化物を用いても効果があり、ペロブスカイト構造以外であっても、例えばブラウンミレライト型構造を有するCaFeO<sub>2.8</sub>、SrFeO<sub>2.8</sub>等は、ペロブスカイトに構造が近いので、上記材料に代えて用いても上記と同種の効果が得られる。

【0045】また、導電性を有する反強磁性体を用いると、磁気抵抗変化を検出する電流および電圧を反強磁性体を通じて測定できるため、素子構成が簡便となる。導電性を有する反強磁性体としては、前述の材料の他、Fe-Mn、Ni-Mn、Pd-Mn、Pt-Mn、Ir-Mn、Fe-Ir、Cr-Al、Cr-Mn-Pt、Fe-Mn-Rh、Pd-Pt-Mn、Ru-Rh-Mn、Mn-Ru、Cr-Al等が好ましい。

【0046】また、上記磁気抵抗素子においては、強磁性酸化物を主体とする磁性体に電極が接続されており、前記電極が、Au、Ru、Rh、Pd、IrおよびPtから選ばれる少なくとも1種からなることが好ましい。これらの元素は、ペロブスカイト磁性体と酸化還元反応を起こさず、拡散しにくく、接触抵抗が低い等の利点がある。また、磁気抵抗素子の磁気抵抗変化のS/N比を高くできる。なお、広義では磁性体も電極としての役割を有するが、本明細書では、特に断らない限り、電極とは、素子から電流、電圧を引き出す役割を有する低抵抗の非磁性電極（非磁性金属材料からなる電極）を意味する。

【0047】また、上記磁気抵抗素子においては、磁性体および中間体として、層状体を用いることが好ましい。この形態では、少なくとも2つの層状の磁性体（磁性層）が層状の中間体（中間層）と積層されていることにより、前記中間体を介して電氣的に接続する。この磁気抵抗素子においては、層形状による反強磁界のために、磁性体の磁化容易軸は層内の方向に制限される。このため、磁性体の磁化方向は、2次元的に（平面内で）制御できることになり、磁性層間での磁化相対角が制御しやすく、磁場感度の高い磁気抵抗を得ることができる。また、層状体を用いることにより、デバイスの小型化、薄膜化が可能となる。このような層状の磁性層、層状の中

間体を含む磁性体には、(La, Ba), CuO, のような酸化物超伝導体等として知られている層状ペロブスカイト構造体が含まれる。

【0048】このような積層構造を有する磁気抵抗素子において、層状の中間体は、磁性粒を含む複合体であることが好ましい。中間体は、磁性体を分離しながら、伝導するスピンの向きを保持するために、ごく薄い厚さとすることが好ましい。中間体の極薄い厚さのために、デバイス作製時にピンホール等による磁性体同士の直接接触が起こりやすくなる。しかし、中間体に本発明の複合体を用いれば、デバイスを安定して作製できる。また、伝導時におけるスピン反転を少なくすることもできて、高い磁気抵抗変化が得られる。ここで、複合体は、磁性粒が、上記に例示したような中間体材料により略覆われた形態が好ましく、例えばペロブスカイト構造を有する結晶粒とその粒界から構成されていてもよい。また、金属磁性結晶粒が、絶縁酸化物で略覆われた複合構造であってもよい。

【0049】また、磁性粒に代えて非磁性金属粒を用いた複合体としても、上記と同様の効果が得られる。この場合は、例えば、少なくとも2つの層状の磁性体が、非磁性金属粒が中間体材料で略覆われた形態の複合体からなる中間体を介して、電気的に接続する。

【0050】本発明の磁気抵抗素子の別の形態は、少なくとも2つの磁性体と、中間体を含み、前記中間体を介して前記磁性体が電気的に接続された磁気抵抗素子であって、前記中間体を介して電気的に接続している前記磁性体の少なくとも1つが、上記記載の強磁性酸化物を主体とする層と、強磁性金属層との積層体であることを特徴とする。

【0051】上記磁気抵抗素子によれば、高スピン分極率を有するペロブスカイト構造を備えた強磁性酸化物層と、高い飽和磁化を有する強磁性金属層とが積層体を形成することにより、強磁性金属層内のスピン分極率が高まり、高飽和磁化と高スピン分極率とを両立することができる。このため、素子の動作温度が比較的高くかつ高周波特性に優れた特性を示す。

【0052】本発明の磁気抵抗素子のまた別の形態は、非磁性基板上に、第1の磁性層、第2の磁性層、中間層および磁化安定層を含む多層膜が形成され、前記第1の磁性層および前記第2の磁性層から選ばれる少なくとも1つが上記記載の強磁性酸化物を主体としており、前記第1の磁性層および前記第2の磁性層が前記中間層を介して電気的に接続しており、前記磁化安定層が、反強磁性体、形状異方性を有する磁性体、および1000 e 以上の保磁力を有する磁性体から選ばれるいずれかであることを特徴とする。

【0053】上記磁気抵抗素子によれば、通常の薄膜プロセスおよびリソグラフィ技術を用いることにより、素子を簡便かつ大量に作製できる。

【0054】ここで、非磁性基板としては、MgO, Si, SrTiO<sub>3</sub>等の単結晶基板、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC等の多結晶基板、ガラス基板等を用いることもできる。また、電極と兼用する場合には、導電性基板を用いてもよい。また、これらの基板は、素子構成によっては、電極作製のために化学エッチング等により、その一部または全部を取り除いて使用してもよい。

【0055】上記磁気抵抗素子においては、少なくとも非磁性基板に接する層がペロブスカイト構造を有することが好ましい。作製温度が比較的高いペロブスカイト材料を成膜の初期に形成するために、引き続いて形成する層に、熱的に弱いもの選択できるからである。

【0056】上記磁気抵抗素子においては、第1の磁性層、第2の磁性層、中間層および磁化安定層が、いずれもペロブスカイト構造を有することが好ましい。高い磁気抵抗を示すだけでなく、高温熱処理プロセスにも安定な素子を形成できるからである。

【0057】非磁性基板上への薄膜の形成の順序は、特に制限されないが、例えば、第1の磁性層、中間層、第2の磁性層および磁化安定層をこの順に形成してもよく、磁化安定層、第1の磁性層、中間層および第2の磁性層をこの順に形成してもよい。

【0058】また、本発明の磁気抵抗素子のさらに別の形態は、非磁性基板上に、第1の磁性層、第1の中間層、第2の磁性層、第2の中間層、第3の磁性層および磁化安定層をこの順に形成した多層膜を含み、前記第1の磁性層、前記第2の磁性層および前記第3の磁性層から選ばれる少なくとも1つが上記記載の強磁性酸化物を主体としており、前記第1の磁性層および前記第2の磁性層が前記第1の中間層を介して電気的に接続しており、前記第2の磁性層および前記第3の磁性層が前記第2の中間層を介して電気的に接続しており、前記磁化安定層が、反強磁性体、形状異方性を有する磁性体、および1000 e 以上の保磁力を有する磁性体から選ばれるいずれかであることを特徴とする。

【0059】上記磁気抵抗素子においては、例えば、磁化安定層により固定された第3の磁性層の交換バイアスが、第2の中間層を介して第2の磁性層に効果的に作用するために、第2の磁性層の磁化をプロセス熱処理後も安定して固定できる素子を得ることができる。

【0060】第1の磁性層は、上記強磁性酸化物を主体とする材料、すなわちペロブスカイト磁性体であることが好ましい。この場合、第2の磁性層および第3の磁性層としては、Co, Co-Fe, Ni-Fe-Co等が好ましく、膜厚は1 nm以上とすることが好ましい。第2および第3の磁性層の膜厚は20 nm以下が好ましい。また、第2の中間層としては、Ru, Cu, Ag等が好ましい。第1の中間層は、上記で中間体について述べた材料を用いることが好ましい。第1の中間層の好ましい厚さも上記のとおりである。第1の中間層として、

上記複合体を用いてもよい。また、第2の中間層の膜厚は、0.3nm以上1.2nm以下が適当である。

【0061】上記磁気抵抗素子においても、上記と同様の理由により、少なくとも、非磁性基板に接する第1の磁性層がペロブスカイト構造を有することが好ましい。

【0062】本発明の磁気抵抗素子のまた別の形態は、非磁性基板上に、第1の磁性層、中間層および第2の磁性層を含む多層膜が形成され、前記第1の磁性層および前記第2の磁性層から選ばれる少なくとも1つが上記記載の強磁性酸化物を主体としており、前記第1の磁性層および前記第2の磁性層が前記中間層を介して電気的に接続しており、前記強磁性酸化物を主体とする磁性層におけるペロブスカイト結晶構造の{001}、{110}および{111}から選ばれる少なくとも1つの結晶面と、前記中間層の表面とがなす角度が10度以下であることを特徴とする。

【0063】上記磁気抵抗素子によれば、スピンの磁化容易方向が制御しやすくなるために、高い磁気抵抗変化を得ることができる。

【0064】上記磁気抵抗素子では、強磁性酸化物を主体とする磁性層または中間層が、前記磁性層と前記中間層との界面からエピタキシャル成長した薄膜であることが好ましい。このように、ほぼ単結晶とみなせる構造とすれば、それぞれの各磁性体内の磁化方向が制御し易くなり、高い磁気抵抗変化を得ることができる。

【0065】非磁性基板上に多層膜を形成した形態を備えた上記磁気抵抗素子においては、非磁性基板上に、下地層および電極層から選ばれる少なくとも一方を介して多層膜を形成してもよい。

【0066】この場合、非磁性基板として単結晶基板を用い、前記単結晶基板と実質的に同一の配向面を有するように、前記単結晶基板上に電極層を形成することが好ましい。電極上に形成するペロブスカイト材料を好ましい結晶方位に成長させることができる。

【0067】具体的には、電極層を、基板温度を400℃以上750℃以下とした真空蒸着法により形成された層とすることが好ましい。低温領域における成膜では、細密面配向する電極材料(Pt等fcc構造の材料では{111}面)を基板方位に配向させることができるからである。

【0068】また、別の例としては、電極層を、アルゴンと酸素とからなる雰囲気でのスパッタリング法により形成することが好ましい。電極層がエピタキシャル成長しやすくなるからである。

【0069】また、非磁性基板上に多層膜を形成した形態を備えた上記磁気抵抗素子においては、強磁性酸化物を主体とする磁性層および中間層から選ばれる少なくとも1つが、基板温度を550℃以上750℃以下とした真空蒸着法により形成した層であることが好ましい。ペロブスカイト構造を有する磁性体あるいは中間体の結晶

性が高くなり、高い磁気抵抗変化を実現できる。

【0070】また、上記形態を備えた磁気抵抗素子においては、中間層が、基板温度を200℃以上750℃以下とした真空蒸着法により形成した層であり、磁性層間においてトンネル障壁を形成することが好ましい。トンネル障壁の高さおよび幅のバラツキが少ない磁気抵抗素子を作製できるからである。特に、中間体がペロブスカイト構造を有するときには、550℃以上の基板温度が好ましい。

10 【0071】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。本発明の構造、組成の強い磁性を持つ酸化物をバルクの単結晶として作製する場合には従来の単結晶作成法、例えばFZ(フローティング・ゾーン)法を用いて作製することができる。

【0072】また、本発明の、磁性体であるペロブスカイト構造を持つ酸化物が多結晶である場合、通常のセラミックスプロセスを用いて作製することができる。

【0073】また本発明の構造、組成の強い磁性を持つ酸化物を層状で用いる場合、LPE(リキッド・フェーズ・エピタキシー)法を用いる、あるいは低ガス圧雰囲気中で真空成膜法により形成することが最良である。真空成膜法の中では、MBE(モレキュラー・ビーム・エピタキシー)法、レーザーアブレーション法や、高周波マグネトロンスパッタリング、直流スパッタリング、対向ターゲットスパッタリング、イオンビームスパッタリング等に代表されるスパッタリング法等が好ましい。これら成膜法で作製する場合、エピタキシャル成長をさせるために、基板温度を少なくとも550℃以上750℃以下とすること、あるいは、成膜後にこれらの温度近傍で、熱処理することが望ましい。

【0074】また、これらの磁性体において、面内の一軸方向に異方性を形成するために、基板に対して一方向に磁界をかけながら成膜を行うこと、あるいは一方向に磁界をかけながら、350℃以下程度で熱処理すること、単結晶基板の選択により、特定方向に配向成長させること等が好ましい。

【0075】以下、本発明の実施の形態について図を用いて説明する。図1は本発明の磁気抵抗素子の一例の平面図である。また図2はこの素子の断面図である。図の構成は、例えばスパッタ法を用いて、基板上に第1の磁性層(磁性体)1、中間層3、3aを形成した後、リソグラフィ技術とスパッタ法を用いて絶縁体5、第2の磁性層4、4a、上部用電極6および下部用電極7を形成することで作製できる。ここで、電極6、7に、電圧(V)および電流(I)端子を接続することで、第1の磁性層2と第2の磁性層4との間に、中間層3を介して電流が流れる。このとき、第1の磁性層と第2の磁性層の磁化相対角の差等に応じた磁気抵抗変化が生じる。

50 【0076】図3および図4に示した別の形態では、図

1および図2の磁気抵抗素子の電極部を素子の片側に集めてある。このような構成にすることで、電極と反対側の近傍に磁気記録媒体を接近させることができるため、記録媒体の情報を読みとる再生ヘッドとして使用し易くなる。

【0077】図2および図4において、測定する電流電圧は、中間層3aおよび第2の磁性層4aを介することになる。このため、第1の磁性層2、中間層3aおよび第2の磁性層4aにおいて生じる磁気抵抗変化と、第1の磁性層2、中間層3および第2の磁性層4において生じる磁気抵抗変化とを同時に測定することになる。測定値を後者の磁気抵抗変化を主とするためには、中間層3および第2の磁性層4の素子断面積を、中間層3aおよび第2の磁性層4aの素子断面積に対して十分小さく（例えば1/100以下）すればよい。

【0078】また、これらの素子断面積の影響をなくするために、例えば図5のように、下部用電極7が第1の磁性層2に直接接触する形態、図6のように、基板1として導電性基板を用い、電極7が基板1を介して電流、電圧を受ける構成としてもよい。特に図6の構成は、第1の磁性層2の抵抗が高い場合に有効である。また図7あるいは図8の構成は、基板1上に下地電極8を設けた場合で、用いる磁性体が比較的高い抵抗値を持っている、あるいは素子に要求される素子抵抗値が低い場合に有効である。

【0079】図9、図10、図11は、いずれも基板上に磁化安定層9（反強磁性体、形状異方性を有する磁性体または高保磁力を有する磁性体）を設けることで、第1の磁性層の磁化方向を外部磁界の変化に対して固定したものである。このとき外部磁界に対応して磁化方向を変化させるのは、主として第2の磁性層4となり、第1の磁性層2、第2の磁性層4の各磁性層の磁化相対角に対応した磁気抵抗変化が生じることになる。図9の構成は、第1の磁性層2の抵抗値が十分低い、あるいは第1の磁性層2と磁気安定層9との平均化した抵抗値が十分低いときに有効であり、図10の構成は、磁化安定層9の抵抗値が十分低いときに有効であり、図11の構成は、基板1の抵抗値が十分低いときに有効である。

【0080】図12、図13、図14は、いずれも図9～図11の磁化安定層9と基板1との間に下地電極8を設けることで、素子抵抗値の低抵抗化に有効な構成を示している。

【0081】図15および図16は磁化安定層9が素子上部に形成された形態を示す。図15の構成は、第1の磁性層2が十分低抵抗の場合に有効であり、図16の構成は、基板1が十分低抵抗の場合に有効である。

【0082】図17および図18は、図15、図16の第1の磁性層2に接して、低抵抗の下地電極8を設けたものである。

【0083】なお、以上の図では、代表的な構成例のみ

を示したものであり、本発明の磁気抵抗素子は上記構成例に限られない。例えば、各層を成長させるのに必要な目的で用いる下地層（seed層）を基板上に接して形成してもよく、各磁性層に異なる特性の磁性体を複合化または多層化したものを用いて特性を改善してもよく、磁化安定層に異なる特性の磁性体を複合化または多層化したものを用いてもよい。

【0084】

【実施例】（実施例1）本実施例では、高い磁気抵抗変化率を示す強い磁性を有する酸化物、言い換えれば高いスピン分極率を有する材料について検討した。本実施例では、種々の材料を磁性層として、図8と同様の構成の磁気抵抗素子を、マグネトロンスパッタリング法とリソグラフィー法とを用いて作製した。用いた材料を、膜厚、成膜条件とともに、下記に示す。

【0085】〔使用材料、膜厚、成膜温度〕

基板1:  $\text{LaAlO}_3$ 、  
第1の磁性層2: 種々の酸化物材料、厚み50nm、成膜温度550～750℃  
20 中間層3:  $\text{SrTiO}_3$ 、厚み5nm、成膜温度650℃  
第2の磁性層4:  $\text{Fe}$ 、10nm、成膜温度室温  
絶縁体5:  $\text{SiO}_2$ 、成膜温度室温  
上部用電極6:  $\text{Pt}$ 、成膜温度室温  
下部用電極7:  $\text{Pt}$ 、成膜温度室温  
下地電極8:  $\text{Pt}$ 、成膜温度600℃

【0086】また、第1の磁性層と第2の磁性層とは、それぞれ磁場中で成膜することにより、面内に軸異方性を形成した。なお、第1の磁性層と第2の磁性層の磁化容易軸方向は直交するように形成した。また、酸化物材料を作製する場合、スパッタガスは標準条件として、 $\text{Ar}:\text{O}_2=9:1$ の条件とした。なお、酸素量が少ないほど表面性は良くなった。また、酸素量が少ないと成膜後酸素雰囲気中で熱処理することにより、高い表面性と結晶性が得られることがわかった。

【0087】種々の酸化物を検討した結果、高い磁気抵抗変化が生じ、強い磁性を有する酸化物材料は、いずれも $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト結晶構造を有することがX線回折等の分析で明らかになった。また、XPS（光電子分光）により、それぞれのイオンの価数を調べた結果に基づき、この物質の化学式を $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ と書き換え、さらにAサイトに入るイオンを $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、Bサイトに入るイオンを $\text{B}^1$ 、 $\text{B}^2$ とおき、それぞれのサイトに入るイオンのうち、 $\text{B}^1$ および $\text{B}^2$ イオンのd電子数を $n_1$ 、 $n_2$ としたときの、d電子数の組み合わせ（ $n_1$ 、 $n_2$ ）についてまとめて整理を行った結果を表1に示す。

【0088】なお、下記酸化物材料を磁性体として用いた素子のI-V特性を測定したところ、いずれもトンネル電流特有の傾向を示した。中間層が絶縁トンネル障壁

になっているものと思われる。

【0089】ここで、 $A^+$ は $K^+$ 、 $Na^+$ 等のアルカリ金属のイオンを、 $A^{2+}$ は $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 等のアルカリ土類金属のイオン、 $Cd^{2+}$ または $Pb^{2+}$ を、 $A^{3+}$ は\*

(表1)

\* $La^{3+}$ 等の希土類のイオンである。表1では、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ イオンの電荷の合計は+12となる。

【0090】

$(n_1, n_2)$	$A^1$	$A^2$	$B^1$	$B^2$
(4, 1)	$A^{2+}$	$A^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Mn^{6+}$
(4, 1)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$Cr^{2+}$	$Mn^{6+}$
(4, 1)	$A^{2+}$	$A^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Tc^{6+}$
(4, 1)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$Cr^{2+}$	$Tc^{6+}$
(4, 1)	$A^{3+}$	$A^{3+}$	$Mn^{3+}$	$Ti^{3+}$
(4, 1)	$A^{2+}$	$A^{1+}$	$Mn^{3+}$	$Mn^{6+}$
(4, 1)	$A^{2+}$	$A^{1+}$	$Mn^{3+}$	$Tc^{6+}$
(4, 1)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$Ru^{4+}$	$Ti^{3+}$
(4, 1)	$A^{1+}$	$A^{1+}$	$Ru^{4+}$	$Mn^{6+}$
(4, 1)	$A^{1+}$	$A^{1+}$	$Ru^{4+}$	$Tc^{6+}$
(4, 1)	$A^{2+}$	$A^{1+}$	$Pd^{6+}$	$Ti^{3+}$
(4, 1)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$Os^{4+}$	$Ti^{3+}$
(4, 1)	$A^{1+}$	$A^{1+}$	$Os^{4+}$	$Mn^{6+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$Cr^{2+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{1+}$	$Mn^{3+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{1+}$	$A^{1+}$	$Ru^{4+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{1+}$	$A^{1+}$	$Os^{4+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$V^{3+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{1+}$	$A^{1+}$	$Fe^{4+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$Nb^{3+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{2+}$	$Mo^{2+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$Mo^{2+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{2+}$	$W^{2+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$W^{2+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{1+}$	$Re^{3+}$	$Ru^{6+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$Cr^{2+}$	$Mo^{4+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{3+}$	$Mn^{3+}$	$V^{3+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$Mn^{3+}$	$Nb^{3+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$Mn^{3+}$	$Mo^{4+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$Ru^{4+}$	$V^{3+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$Ru^{4+}$	$Nb^{3+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{2+}$	$Ru^{4+}$	$Mo^{4+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$Ru^{4+}$	$Mo^{4+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{1+}$	$Pd^{6+}$	$V^{3+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{1+}$	$Pd^{6+}$	$Nb^{3+}$
(4, 2)	$A^{1+}$	$A^{1+}$	$Pd^{6+}$	$Mo^{4+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$Os^{4+}$	$V^{3+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{2+}$	$Os^{4+}$	$Nb^{3+}$
(4, 2)	$A^{2+}$	$A^{2+}$	$Os^{4+}$	$Mo^{4+}$
(4, 2)	$A^{3+}$	$A^{1+}$	$Os^{4+}$	$Mo^{4+}$
(4, 3)	$A^{3+}$	$A^{3+}$	$Mn^{3+}$	$Cr^{3+}$

(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Re <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Pt <sup>5+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(4, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(4, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Tc <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Tc <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Tc <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Mn <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Tc <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	V <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Nb <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mo <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ta <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	W <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Re <sup>6+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Re <sup>6+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	V <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Zr <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Nb <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mo <sup>5+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mo <sup>5+</sup>

(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Hf <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ta <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	W <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	W <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Re <sup>6+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	V <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	V <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Zr <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Nb <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Nb <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Hf <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ta <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ta <sup>4+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	W <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Re <sup>6+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Mn <sup>6+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Tc <sup>6+</sup>
(5, 1)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Mn <sup>6+</sup>
(5, 1)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Tc <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mo <sup>4+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Nb <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mo <sup>4+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	V <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Nb <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Mo <sup>4+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Mo <sup>4+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Tc <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	W <sup>4+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Re <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Os <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Os <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Tc <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Tc <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ta <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	W <sup>4+</sup>



(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Re <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Re <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Os <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ti <sup>2+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Mn <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Fe <sup>5+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Zr <sup>2+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Tc <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Hf <sup>2+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ta <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	W <sup>4+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	W <sup>4+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Re <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Os <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Cr <sup>1+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mo <sup>1+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Tc <sup>2+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Tc <sup>2+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	Rh <sup>4+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	W <sup>3+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Re <sup>2+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Re <sup>2+</sup>	Ru <sup>6+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Nb <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Mo <sup>4+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Nb <sup>3+</sup>
(5, 2)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Mo <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>5+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Tc <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ir <sup>6+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ir <sup>6+</sup>
(5, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>5+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>5+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Tc <sup>4+</sup>

(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	W <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	V <sup>2+</sup>
(5, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Nb <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Tc <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Tc <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ta <sup>2+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	W <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>2+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Rh <sup>4+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Ru <sup>2+</sup>	Re <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>2+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Mo <sup>3+</sup>
(5, 3)	A <sup>3+</sup>	A <sup>3+</sup>	Os <sup>2+</sup>	Re <sup>4+</sup>

【0091】上記では、 $A_xB_zO_6$ なるペロブスカイト構造を有する材料を、 $(A^{1-x}_{1-x}A^{2-x}_x)(B^{1-x}_{1-x}B^{2-x}_x)O_6$ と表記した場合、 $x, z$ がともに0.5である材料について示したが、実質的に電荷の中性が保たれれば、 $x, z$ は0.5に限られない。具体的には、 $0.3 \leq x \leq 0.7, 0 \leq z \leq 1$ で同様の効果が得られる。

【0092】上記材料を用いた場合の磁気抵抗変化率は、 $Co_{0.5}Fe_{0.5}$ を第1の磁性体を用いた場合の磁気抵抗変化率よりも、5%以上高くなった。なお、上記磁気抵抗変化率は、印加磁界を1000Oeとし、室温での測定結果である。

【0093】(実施例2)本実施例でも、引き続き、高い磁気抵抗変化率を示す強い磁性を有する酸化物、言い換えれば高いスピン分極率を有する材料について検討した。検討の方法は、実施例1と同様とした。ただし、基板には、 $SrTiO_3$ を用いた。

【0094】種々の酸化物を検討した結果、高い磁気抵抗変化が生じ、強い磁性を有する酸化物材料は、いずれも $DEO_3$ で表されるペロブスカイト結晶構造を有する

\*ことがX線回折等の分析で明らかになった。また、XPS(光電子分光)により、それぞれのイオンの価数を調べた結果に基づき、この物質の化学式を $D_xE_zO_6$ と書き換え、さらにDサイトに入るイオンを $D^1, D^2, E$ サイトに入るイオンを $E^1, E^2$ とおき、それぞれのサイトに入るイオンのうち、 $E^1$ および $E^2$ イオンのd電子数を $n_1, n_2$ としたときの、d電子数の組み合わせ( $n_1, n_2$ )についてまとめて整理を行った結果を表2に示す。

【0095】なお、下記酸化物材料を磁性体として用いた素子のI-V特性を測定したところ、いずれもトンネル電流特有の傾向を示した。中間層が絶縁トンネル障壁になっているものと思われる。

【0096】ここで、 $D^1$ は $K^+, Na^+$ 等のアルカリ金属のイオンを、 $D^{2+}$ は $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$ 等のアルカリ土類金属のイオン、 $Cd^{2+}$ または $Pb^{2+}$ を、 $D^{3+}$ は $La^{3+}$ 等の希土類のイオンである。表2では、 $D^1, D^2, E^1, E^2$ イオンの電荷の合計は+12となる。

【0097】

(表2)

$(n_1, n_2)$	$D^1$	$D^2$	$E^1$	$E^2$
(4, 5)	$D^{3+}$	$D^{3+}$	$Cr^{2+}$	$Ir^{4+}$
(4, 5)	$D^{3+}$	$D^{3+}$	$Mn^{3+}$	$Fe^{3+}$
(4, 5)	$D^{2+}$	$D^{2+}$	$Mn^{3+}$	$Ir^{4+}$
(4, 5)	$D^{3+}$	$D^{3+}$	$Ru^{4+}$	$Mn^{2+}$
(4, 5)	$D^{3+}$	$D^{2+}$	$Ru^{4+}$	$Fe^{3+}$
(4, 5)	$D^{2+}$	$D^{2+}$	$Ru^{4+}$	$Ir^{4+}$

(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
(4, 5)	D <sup>1+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>1+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
(4, 5)	D <sup>1+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mo <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	W <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Re <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Re <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>1+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Ir <sup>4+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Ru <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Os <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Ru <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Os <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Ru <sup>3+</sup>
(4, 5)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Os <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>1+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>

(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Mo <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	W <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Re <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Re <sup>3+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>1+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Co <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Os <sup>2+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Co <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>1+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Re <sup>1+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Os <sup>2+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Os <sup>2+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Co <sup>3+</sup>
(4, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Os <sup>2+</sup>
(4, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(4, 7)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Co <sup>5+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(4, 7)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
(4, 7)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
(4, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	Pd <sup>6+</sup>	Pd <sup>2+</sup>

(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pt <sup>6+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Pt <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup>	Au <sup>3+</sup>
(4, 8)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Pt <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Pt <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Pd <sup>5+</sup>	Au <sup>3+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Pt <sup>2+</sup>
(4, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Au <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Ph <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Ph <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Tc <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Rh <sup>4+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Rh <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Rh <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Re <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Co <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>2+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Os <sup>2+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>

(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Pd <sup>4+</sup>
(5, 6)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Rh <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Pd <sup>3+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Pt <sup>3+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Rh <sup>2+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pd <sup>3+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ir <sup>2+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pt <sup>3+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
(5, 7)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Rh <sup>4+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Rh <sup>4+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pt <sup>2+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Au <sup>3+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>3+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ag <sup>3+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Cu <sup>3+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>2+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Ag <sup>3+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup>
(5, 8)	D <sup>3+</sup>	D <sup>3+</sup>	Os <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup>

【0098】上記では、D<sub>2</sub>E<sub>2</sub>O<sub>6</sub>なるペロブスカイト構造を有する材料を、(D<sup>1+z</sup><sub>1-2z</sub>D<sup>2+z</sup><sub>2z</sub>)(E<sup>1+z</sup><sub>1-2z</sub>E<sup>2+z</sup><sub>2z</sub>)O<sub>6</sub>と表記した場合、y、zがともに0.5である材料について示したが、実質的に電荷の中性が保たれれば、y、zは0.5に限られない。具体的には、0.3 ≤ y ≤ 0.7、0 ≤ z ≤ 1で同様の効果が得られる。Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、D<sup>3+</sup>はLa<sup>3+</sup>等の希土類のイオンである。

【0099】上記材料を用いた場合の磁気抵抗変化率は、Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>を第1の磁性体に用いた場合の磁気抵抗変化率よりも、5%以上高くなった。なお、上記磁気抵抗変化率は、印加磁界を1000 Oeとし、室温での測定結果である。

【0100】(実施例3) 実施例1および2に示した材料組成からなる原材料粉を、通常のセラミックスプロセス、即ち、原材料の粉碎、混合、乾燥、仮焼成、粉碎、造粒、成形、焼結の一連のプロセスにより合成した。焼結温度は1300℃～1700℃とした。合成したセラミックス材料をX線で調べたところ、いずれもペロブス

カイト構造を示した。またこれらの試料の破断面をサーマルエッチング後にSEM観察を行ったところ、多結晶構造を持つことが分かった。また同一材料では、焼結温度が低いほど粒径が小さく粒界が多いことが確認できた。

【0101】直径2mm、厚み1mmに成形された各試料の両極にAu電極を蒸着し、磁界中(最大印加磁界: 2T)での磁気抵抗変化を調べた。いずれのサンプルも磁界が強くなるに従って抵抗率が低下する傾向が見られた。また、同一材料では、結晶粒径が小さくなるに従って高い磁気抵抗変化率を示した。これは無磁界中では結晶磁気異方性等に従いランダムに配向していた磁化が揃うことで、粒界を通じた電子が伝導しやすくなったためであると思われる。

【0102】なお、上記実施例1、2において、Aイオンとしては、特に限定されないが、ペロブスカイト構造を構成しやすいイオン半径を有するLa<sup>3+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>等が好ましい。

【0103】(実施例4) 本実施例では、図14に準

じ、マグネトロンスパッタリング法とリソグラフィー法により素子を作製した。用いた材料を、膜厚、成膜条件とともに、下記に示す。

〔使用材料、膜厚、成膜温度〕

基板1:  $\text{SrTiO}_3$  (001) 面  
第1の磁性層2:  $\text{Sr}_2(\text{RuMn})\text{O}_6$  ペロブスカイト酸化物

厚み50nm、成膜温度550~750℃

中間層3:  $\text{SrTiO}_3$ 、厚み5nm、成膜温度650℃

第2の磁性層4: 第1の磁性層と同じ酸化物材料、厚み50nm

絶縁体5:  $\text{SiO}_2$ 、成膜温度室温

上部用電極6: Pt、成膜温度室温

下部用電極7: Pt、成膜温度室温

下地電極8: Pt、成膜温度400~750℃

磁化安定層9:  $\text{SrFeO}_3$  (ペロブスカイト反強磁性)、厚み30nm

〔0104〕磁気抵抗変化率は、40%となった。ここでも、上記磁気抵抗変化率は、印加磁界を1000Oeとし、室温での測定結果である。

〔0105〕(実施例5)さらに、図18に準じ、マグネトロンスパッタリング法とリソグラフィー法により素子を作製した。用いた材料を、膜厚、成膜条件とともに、下記に示す。

〔使用材料、膜厚、成膜温度〕

基板1:  $\text{SrTiO}_3$  (001) 面  
第1の磁性層2:  $\text{Sr}_2(\text{MnPt})\text{O}_6$  ペロブスカイト酸化物

厚み50nm、成膜温度550~750℃

中間層3:  $\text{SrTiO}_3$ 、厚み5nm、成膜温度650℃

第2の磁性層4: 基板側より、第1の磁性層と同じ酸化物薄膜(厚み50nm、成膜温度550~750℃)とNiFe(厚み20nm、成膜温度室温)の積層構成(交互に(2)層ずつ積層)

絶縁体5:  $\text{SiO}_2$ 、成膜温度室温

上部用電極6: Pt、成膜温度室温

下部用電極7: Pt、成膜温度室温

下地電極8: Pt、成膜温度400~750℃

磁化安定層9: FeMn、厚み45nm、成膜温度室温

〔0106〕磁気抵抗変化率は、35%となった。ここでも、上記磁気抵抗変化率は、印加磁界を1000Oeとし、室温での測定結果である。

〔0107〕酸化物材料を作製する場合のスパッタガスは標準条件として、 $\text{Ar}:\text{O}_2=9:1$ の条件で作製を行った。このとき、 $\text{O}_2$ が少ないうちは表面性が良く、酸素量が少ない場合には、成膜後酸素雰囲気中で熱処理

(例えば(300)~(450)℃)することにより高

い表面性と結晶性が得られることがわかった。

〔0108〕また、下地電極を作製する際にも、スパッタガスを $\text{Ar}:\text{O}_2=9:1$ の条件で作製した。このように不活性ガスに酸素を若干添加することにより、下地電極は、基板面と同じ配向面である(001)面に配向するとともに、エピタキシャル成長し易くなった。この傾向は、Ptばかりでなく、Au、Ru、Rh、Pd、Irでも同様であった。また基板温度は400℃~750℃の範囲で基板面方位に配向した。

〔0109〕それぞれの磁性層、磁化安定層には、一軸磁場中で成膜することにより、一軸異方性を付与した。ここで、図14の構成(実施例4)では磁化安定層と第1の磁性層を同一方向の磁場中で成膜し、また図18の構成(実施例5)では磁化安定層と第2の磁性層を同一方向の磁場中で成膜した。またさらに第1の磁性層と第2の磁性層の磁化容易軸方向は互いに直交関係になるように磁場方向を変えて成膜した。

〔0110〕作製した素子のヒステリシスループより、図14の構成に準じた素子では第1の磁性層が、また図18の構成に準じた素子では第2の磁性層全体が、残りの磁性層よりも外部印加磁界に対して磁化が強く固定されていることがわかった。これは、それぞれの磁化安定層の交換結合磁界によるものと思われる。同様のピン止め効果は、磁化安定層に上記の反強磁性膜の他、CoPtなどの高保磁力材料を用いた場合、あるいは、磁化安定層に1T以上の高い飽和磁化を強磁性材料を用い、これに形状異方性を付与した場合においても確認できた。

〔0111〕また上記実施例のうち、図14の構成では、磁化安定層に用いた、ペロブスカイト反強磁性膜として $\text{SrFeO}_3$ を用いたが、この他にも、 $\text{BiCrO}_3$ 、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ 、 $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{PrFeO}_3$ 、 $\text{NdFeO}_3$ 、 $\text{SmFeO}_3$ 、 $\text{EuFeO}_3$ 、 $\text{GdFeO}_3$ 、 $\text{TbFeO}_3$ 、 $\text{DyFeO}_3$ 、 $\text{YFeO}_3$ 、 $\text{HoFeO}_3$ 、 $\text{ErFeO}_3$ 、 $\text{TmFeO}_3$ 、 $\text{YbFeO}_3$ 、 $\text{LuFeO}_3$ 、 $\text{LaCrO}_3$ 、 $\text{PrCrO}_3$ 、 $\text{NdCrO}_3$ 、 $\text{SmCrO}_3$ 、 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{PbCrO}_3$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{CrO}_3$ 、 $\text{SrFe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ 等のペロブスカイト構造を有する反強磁性体を、同様に、磁化安定層として用いることができた。

〔0112〕また磁気抵抗素子として、反強磁性膜の伝導性を高めるために、これらの材料に微量元素を添加する、酸素欠陥を生成する等して低抵抗化を行うことも可能である。また図18の構成では、磁化安定層となるペロブスカイト反強磁性膜としてFeMnを用いたが、この他に、Ni-Mn、Pd-Mn、Pt-Mn、Ir-Mn、Fe-Ir、Cr-Al、Cr-Mn-Pt、Fe-Mn-Rh、Pd-Pt-Mn、Ru-Rh-Mn、Mn-Ru、Cr-Al等でも同様の効果が得られる。

〔0113〕また、図14の構成では、上記成膜条件で



形成した、Pt下地電極、磁化安定層、第1の磁性層、中間層、第3の磁性層は、いずれも基板面と同一方位にエピタキシャル成長をしており、また図18の構成においても、Pt下地電極、第1の磁性層、中間層、第3の磁性層は、基板面と同一方位にエピタキシャル成長をしており、その結果高い磁気抵抗変化率が得られた。一方、成膜条件を変更してこれらの層を形成し、結晶性を低下させたところ、磁気抵抗変化率が小さくなる傾向が見られた。上記両実施例の素子のI-V特性を測定したところ、いずれもトンネル電流特有の傾向を示していた。中間層が絶縁トンネル障壁になっているためと思われる。

【0114】(実施例6)図8に準じ、マグネトロンスパッタリング法とリソグラフィー法により素子を作製した。用いた材料を、膜厚、成膜条件とともに、下記に示す。

〔使用材料、膜厚、成膜温度〕

基板1:  $\text{SrTiO}_3$   
 第1の磁性層2: 基板側より、 $\text{Ba}_2(\text{RuIr})\text{O}_6$ 、ペロブスカイト酸化物(厚み50nm、成膜温度550~750℃)と、 $\text{FeCo}$ 金属強磁性膜(厚み10nm、成膜温度室温)との積層構成(交互に2層ずつ積層)  
 中間層3:  $\text{Al}$ 膜(厚み3nm、成膜温度室温)を50mTorrの酸素雰囲気中でプラズマ酸化して得たアモルファス構造の $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 第2の磁性層4:  $\text{Fe}$ 、厚み10nm 成膜温度室温。  
 絶縁体5:  $\text{SiO}_2$ 、成膜温度室温  
 上部用電極6:  $\text{Pt}$ 、成膜温度室温  
 下部用電極7:  $\text{Pt}$ 、成膜温度室温  
 下地電極8:  $\text{Pt}$ 、成膜温度600℃

【0115】磁気抵抗変化率は、45%となった。ここでも、上記磁気抵抗変化率は、印加磁界を1000Oeとし、室温での測定結果である。

【0116】第1の磁性層および第2の磁性層は、それぞれ磁場中で成膜することにより、面内に一軸異方性を形成した。ここで、第1の磁性層と第2の磁性層の磁化容易軸方向は直交するように形成している。第1の磁性層として、 $\text{FeCo}$ を10nmのみとした磁気抵抗素子と磁気抵抗変化率を比較したところ、本実施例の磁気抵抗変化率は、明らかに増大していた。これは、高いスピン分極率を有する本発明の酸化物から導電した電子が、通常の $\text{FeCo}$ 内よりも高いスピン分極率を維持したためであると思われる。また本実施例の素子のI-V特性を測定したところ、いずれもトンネル電流特有の傾向を示した。これは、中間層が絶縁トンネル障壁になっているためと思われる。本実施例では、強い磁性を持つペロブスカイト酸化物層と強磁性金属層とが積層された構造について述べたが、同様の効果は、強い磁性を持つペロブスカイト酸化物相と強磁性金属相よりなる複合相構造を形成することにより達成できる。

【0117】(実施例7)図18に準じ、マグネトロンスパッタリング法とリソグラフィー法により素子を作製した。用いた材料を、膜厚、成膜条件とともに、下記に示す。ただし、図18の中間層を第1の中間層として、第2の磁性層を、基板側から第2の磁性層、第2の中間層および第3の磁性層により構成した。

〔使用材料、膜厚、成膜温度〕

基板1:  $\text{SrTiO}_3$ (001)面  
 第1の磁性層2: 基板側より、 $\text{La}_2(\text{IrCr})\text{O}_6$ 、ペロブスカイト酸化物(厚み20nm、成膜温度550~750℃)と、 $\text{Fe}$ 磁性膜(厚み5nm、成膜温度室温)との積層構成(交互に2層ずつ積層)  
 (第1の)中間層3:  $\text{Al}$ 膜(厚み3nm、成膜温度室温)を50mTorrの酸素雰囲気中でプラズマ酸化して得たアモルファス $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 第2の磁性層4: 基板側より、第2の磁性層、第2の中間層、第3の磁性層を形成、第2の磁性層は $\text{CoFe}$ (厚み2nm)、第2の中間層は $\text{Ru}$ (厚み0.7nm)、第3の磁性層は $\text{CoFe}$ (厚み2nm)  
 絶縁体5:  $\text{SiO}_2$ 、成膜温度室温  
 上部用電極6:  $\text{Pt}$ 、成膜温度室温  
 下部用電極7:  $\text{Pt}$ 、成膜温度室温  
 下地電極8:  $\text{Pt}$ 、成膜温度400~750℃  
 磁化安定層9:  $\text{FeMn}$ (厚み30nm、成膜温度室温)

【0118】磁気抵抗変化率は、40%となった。ここでも、上記磁気抵抗変化率は、印加磁界を1000Oeとし、室温での測定結果である。

【0119】一軸磁場中で成膜することで第1の磁性層と第2の磁性層の磁化容易軸方向は互いに直交関係になるように磁場方向を変えて成膜した。本実施例で作製した磁気抵抗素子の構造で、第2の中間層および第2の磁性層を持たない素子と比較検討した。その結果、本実施例の磁気抵抗素子では、第2の磁性層が外部磁界に対して、さらに磁化反転しにくいことがわかった。即ち、外部磁界の外乱等に対して磁化回転が安定な素子となった。また本実施例の素子のI-V特性を測定したところ、いずれもトンネル電流特有の傾向を示した。これは第1の中間層が絶縁トンネル障壁になっているためと思われる。

【0120】(実施例8)図8に準じ、マグネトロンスパッタリング法とリソグラフィー法により構成A、構成B、構成Cの素子を作製した。用いた材料を、膜厚、成膜条件とともに、下記に示す。

〔使用材料、膜厚、成膜温度〕

構成Aとして、

基板1:  $\text{SrTiO}_3$   
 第1の磁性層2: 基板側より、 $\text{Sr}_2(\text{MnRe})\text{O}_6$ 、ペロブスカイト酸化物(厚み50nm、成膜温度550~750℃)と、 $\text{FeCo}$ 金属強磁性膜(厚み10

nm、成膜温度室温)との積層構成(交互に3層ずつ積層)

中間層3:  $Ar + O_2$  混合ガス雰囲気中で成膜した  $Al-O$  (厚み20nm、成膜温度室温)を熱処理し、 $Al_2O_3$  中に  $Al$  微結晶

を析出させて得た、数nm以下の非磁性  $Al$  微結晶粒が薄い  $Al_2O_3$  で覆われた複合体

第2の磁性層4:  $Fe$  (厚み10nm、成膜温度室温)

絶縁体5:  $SiO_2$ 、成膜温度室温

上部用電極6:  $Pt$ 、成膜温度室温

下部用電極7:  $Pt$ 、成膜温度室温

下地電極8:  $Pt$ 、成膜温度600℃

【0121】構成Bとして、構成Aにおいて、中間層3を、 $Ar + O_2$  混合ガス雰囲気中で成膜した  $Fe-Al-O$  (厚み20nm、成膜温度室温)を熱処理し、 $Fe-Al-O$  酸化物中に  $Fe$  微結晶をさせて得た、数nm以下の非磁性  $Fe$  微結晶粒が薄い  $Fe-Al-O$  で覆われた複合体、とした素子を作製した。

【0122】構成Cとして、構成Aにおいて、中間層3を、 $Ar$  ガス雰囲気中で成膜した  $Fe-Al$  膜(厚み10nm、成膜温度室温)を酸素雰囲気下200~750℃の様々な温度で熱処理して得た  $Fe-Al$  膜表面に  $Fe-Al-O$  酸化膜を形成した複合膜、とした素子を作製した。

【0123】第1の磁性層と第2の磁性層はそれぞれ磁場中で成膜することにより、面内に一軸異方性を形成した。ここで、第1の磁性層と第2の磁性層の磁化容易軸方向は直交するように形成した。

【0124】本実施例で作製した構成A、構成Bおよび構成Cの素子は、いずれも実施例6で示した構造で中間層の構成のみを変えたものに相当する。実施例6の素子と本実施例の素子を比較したところ、本実施例の素子はさらに再現性よく高い磁気抵抗変化を示した。また本実施例の素子のI-V特性を測定したところ、いずれもトンネル電流特有の傾向を示した。実施例6の素子および本実施例の素子において、中間層はいずれもトンネルバリアを形成しているものの、本実施例の素子では、ピンホール等が形成されにくいために、高い再現性を実現できたと考えられる。

【0125】(実施例9)本実施例では、実施例1に提示した( $n_1$ ,  $n_2$ )が(5, 1)である材料の1つである  $La_2(Mn, V)O_6$  ( $La_2(Mn^{2+}, V^{3+})O_6$ )について、さらに検討した。まず、 $LaO$ 、 $MnO$ 、 $V_2O_5$ を、 $La$ と $Mn$ と $V$ との原子比が2:1:1となるように秤量し、混合し、プレス成形してペレットとした。この材料では酸素が過剰となるため、ペレットを、還元雰囲気(酸素を0.01%混入した水素雰囲気)中で焼成した。焼成温度は1200℃とした。ただし、原材料中に酸素が過剰でないときには大気中で焼成

してもよい。また、還元雰囲気として、グリーンガス等を用いてもよく、 $Ti$ 等の酸化物生成自由エネルギーが低い材料と同時焼成しても構わない。焼成後、950℃まで冷却し、酸素の還元量を制御しながらさらに室温まで徐冷した。

【0126】上記で得たペレットをターゲットとして、スパッタ法により、 $STO(SrTiO_3)$ (100)面上に、厚さ700nmとなるように成膜した。スパッタ雰囲気は5mTorrのアルゴン雰囲気、基板温度は650℃とした。成膜後、結晶性を高めて酸素量を最適化するために、再び還元雰囲気( $Ar$ 雰囲気)900℃で熱処理した。

【0127】こうして形成した  $La_2(Mn, V)O_6$  膜(ペロブスカイト膜)上に、 $Al$  膜を厚さ1.2nmとなるように成膜し、これを大気中で24時間放置して自然酸化させた。次いで、この膜上に、 $Ni_{10}Fe_{90}$ (パーマロイ)を20nm成膜し、リソグラフィ技術を用いて、ペロブスカイト膜とパーマロイ膜とが電極となるように、4端子素子を形成した。素子の断面積は100  $cm^2$ とした。

【0128】比較のために、上記ペロブスカイト膜に代えて分極率が最大の金属磁性体である  $Co_{90}Fe_{10}$ を用いて同様の素子を作製した。なお、 $Co_{90}Fe_{10}$ の膜厚も700nmとした。

【0129】磁気抵抗変化率(印加磁界:1000Oe、測定温度:室温)を測定したところ、上記ペロブスカイト膜を用いた素子の磁気抵抗変化率は50%となったのに対し、 $Co_{90}Fe_{10}$ 膜を用いた素子の磁気抵抗変化率は15%程度となった。さらに、実施例1、2で述べた材料のうち、 $La_2MnNbO_6$ 、 $La_2MnMoO_6$ 、 $La_2FePtO_6$ 、 $La_2CoIrO_6$ についても上記と同様にして素子を作製したところ、いずれの材料についても、磁気抵抗変化率は20%~150%となった。

【0130】なお、ペロブスカイト材料は  $FeCo$  よりも高抵抗であるが、上記では、十分に厚い膜を形成し、電極の微細加工を行っているために、いわゆる形状効果は排除されている。

【0131】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、比較的高温で大きな抵抗変化率が得られる高スピン分極率材料、およびこれを用いた磁気抵抗変化素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の平面図である。

【図2】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図3】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の平面図である。

【図4】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図

である。

【図5】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図6】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図7】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図8】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図9】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図10】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図11】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図12】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図13】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図14】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図\*20

\*図である。

【図15】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図16】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

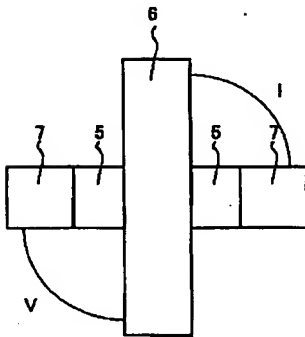
【図17】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

【図18】 本発明の磁気抵抗変化素子の一形態の断面図である。

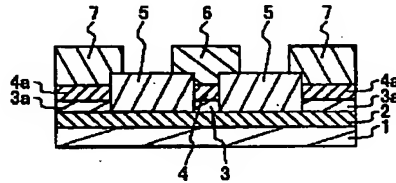
10 【符号の説明】

- |      |                 |
|------|-----------------|
| 1    | 基板              |
| 2    | 第1の磁性層（磁性体）     |
| 3、3a | 中間層（中間体もしくは複合体） |
| 4、4a | 第2の磁性層          |
| 5    | 絶縁体             |
| 6    | 上部用電極           |
| 7    | 下部用電極           |
| 8    | 下地電極            |
| 9    | 磁化安定層           |

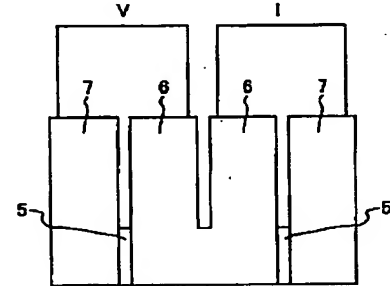
【図1】



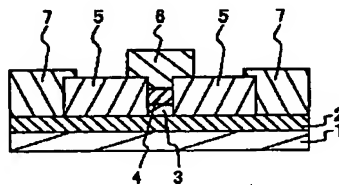
【図2】



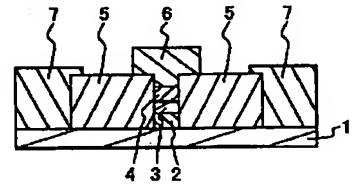
【図3】



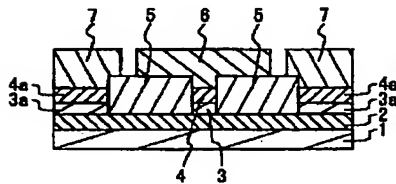
【図5】



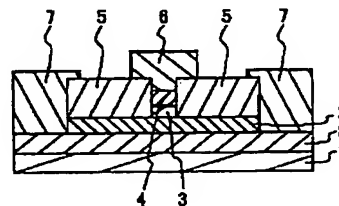
【図6】



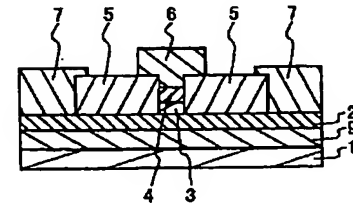
【図4】



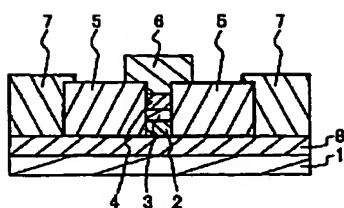
【図7】



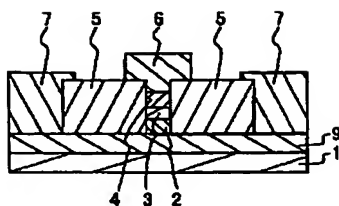
【図9】



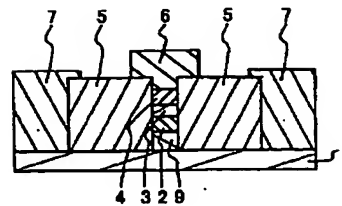
【図8】



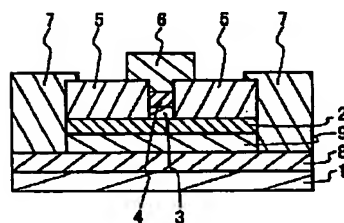
【図10】



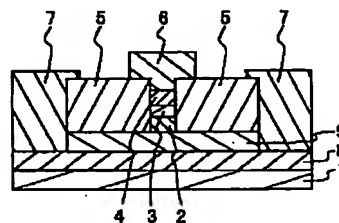
【図11】



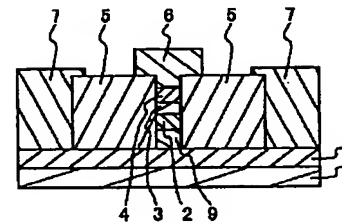
【図12】



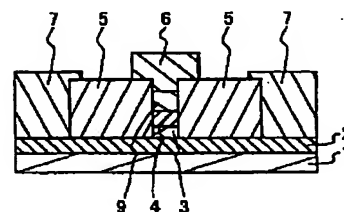
【図13】



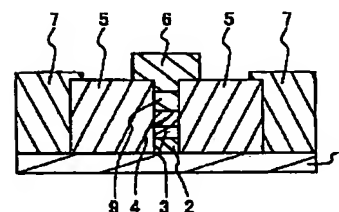
【図14】



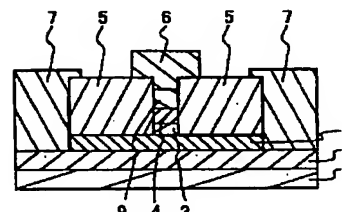
【図15】



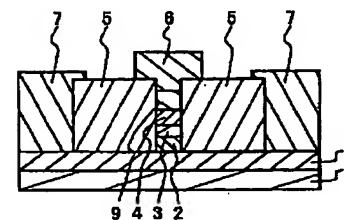
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01F 10/26

識別記号

F I

H01F 10/26

テーマコード(参考)

(72)発明者 榊間 博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 松川 望

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 足立 秀明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) SD034 BA04 BA15 DA07

5E049 AA01 AA04 AA07 AB03 AB09

AC00 AC05 BA12 BA16 CB02

DB04 DB14 DB20 HC01 MC01